PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-158240

(43) Date of publication of application: 25.06.1993

(51)Int.CI.

G03F 7/038

G03F 7/027

G03F 7/031

G03F 7/032

G03F 7/085

H05K 3/06

H05K 3/28

(21)Application number : **03-348997**

(71)Applicant: TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing:

06.12.1991

(72)Inventor: KUBOTA HIROYUKI

WATANABE KATSUMI

(54) PHOTO SOLDER RESIST COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a photo solder resist compsn. having high adhesion to copper and excellent durability.

CONSTITUTION: This photo solder resist compsn. contains a photopolymerizable resin having carboxyl and/or sulfonic acid groups, a photopolymn. initiator and/or a photopolymn. accelerator, a compd. having at least one epoxy group and a heterocyclic compd. having two or more thiol groups as essential components and exhibits excellent electric insulating property and excellent resistance to heat, chemicals, water, moisture and solvents after development with an aq. weak alkali soln.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2792298

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right] 19.06.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出頗公開番号

特開平5-158240

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.CL ⁵ G 0 3 F	7/038 7/027 7/031 7/032 7/085	竣別記号 5 0 5 5 0 1	庁内整選番号	FI		技術表示管所
	17000			審查請求 未	R請求 請求項の数3(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出頗番号		特類平3-348997		(71)出	夏人 000222118 東洋インキ製造株式会社	
(22)出題日		平成3年(1991)12)	∄6 B	(72)発明	東京都中央区京橋2丁目3 明者 久保田 裕之 東京都中央区京橋二丁目3 ンキ製造株式会社内	
				(72)発	明者 渡辺 克己 京京都中央区京橋二丁目 3 ンキ製造株式会社内	香13号 · 京洋 · (

(54) 【発明の名称 】 フォトソルダーレジスト組成物

(57)【要約】

【目的】銅に対する密着性が高く、耐久性に優れたフォ トソルダーレジスト組成物を得ることを目的とする。 【構成】(A)カルボキシル基および(または)スルホ ン酸基を有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤およ び(または)光重合促進剤。(C)エポキシ基を少なく とも1個有する化合物、(D)チオール基を2個以上有 する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダー レジスト組成物。

【効果】羽アルカリ水溶液による現像の後に優れた耐熱 性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性及び電気絶縁 性を発現するフォトソルダーレジスト組成物が得られ た。

(2)

特関平5-158240

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)カルボキシル基および(または)ス ルホン酸基を有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤 および(または)光重合促進剤、(C)エポキシ墓を少。 なくとも1個有する化合物、《D》チオール基を2個以 上有する複素環状化合物。を必須成分とするフォトソル ダーレジスト組成物。

1

【請求項2】 (D)がチオール基を2個以上有するト リアジンチオール化合物および(または)その塩である 請求項1記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項3】 (C)がトリグリシジルイソシアヌレー **ト、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノ** ールジグリシジルエーテル。クレゾールノボラック型エ ボキシ樹脂及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂か ら週ばれる!種または2種以上のエポキシ化合物である 請求項1または2記載のフォトソルダーレジスト組成 物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

程等に於て好適に用いられるフォトソルダーレジストに 関する。詳しくは、紫外線等の放射線による照射でバタ ーン形成し、弱アルカリ水溶液による現像の後に優れた 耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐溶剤性及び電気 絶縁性を発現するフォトソルダーレジスト組成物に関す る。

[0002]

【従来の技術】ソルダーレジストはプリント配線板製造 において、ソルダリング工程で半田が不必要な部分に付 要不可欠な材料である。従来ソルダーレジストとしては 熱硬化型のものが多く用いられ、これをスクリーン印刷。 法で印刷して能す方法が一般的であったが、近年プリン ト配線板の配線の高密度化に伴いスクリーン印刷法では 解像度の点で限界があり、写真法でパターン形成するフ ォトソルダーレジストが盛んに用いられるようになって いる。中でも炭酸ソーダ溶液等の弱アルカリ溶液で現像 可能なアルカリ現像型のものが作業環境保全、地球環境 保全の点から主流になっている。このようなものとして 1に示されるもの等が知られている。

【0003】しかし、アルカリ現像型のフォトソルダー レジストは現像に有機溶剤を使用しないため環境汚染の 心配が無く、また人体への影響も少なくなるが、耐久性 の面ではまだ問題がある。すなわち、従来の熱硬化型、 恣削現像型のものに比べて耐薬品性、耐溶剤性、耐水 性、耐湿性、耐アルカリ性等が劣る。これは、アルカリ 現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能にす るために親水性基を有するものが主成分となっており、

卜皮膜と銅との密着性を低下させるためである。したが って、各種電解メッキ、化学メッキ、半田メッキ工程に おいて、剝離、白化、ボイド発生等といったトラブルが 発生し易い。また、耐湿環境試験、煮沸試験、ブレッシ ャークッカーテスト、電蝕テスト等の耐久性試験でも良 い結果は得られない。さらに、水溶性フラックスを用い ての溶融半田メッキに対する耐性が思いという欠点があ る。

[0004]

10 【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、銅に対 する密着性が高く、耐久性に優れたフォトソルダーレジ スト組成物を得ようと鋭意研究を重ねた結果、本発明に 至った。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(A)カルボキシル基および(または)スルホン酸基を 有する光重合性樹脂、(B)光重合開始剤および(また は)光重合促進剤、(C)エポキシ蟇を少なくとも1個 有する化合物、(D) チオール基を2個以上有する復業 躁状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト 【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板製造工 26 組成物である。本発明において、(A)は光重合性樹脂 であり、紫外線、電子線、X線等の活性エネルギー線を 照射することで不飽和二重結合が付加反応するととによ って不溶の三次元架橋物となる。

【0005】本発明において、(A)は皮膜形成。アル カリ現像、光硬化のために必要なものである。このよう なものとしては、特に限定されないが、例えば、不飽和 カルボン酸および (または) 不飽和カルボン酸無水物の 重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共重合体 のラジカル宣合性一価アルコールによる部分エステル化 者するのを防ぐ保護膜として、また永久マスクとして必 30 物またはラジカル重合性アミンによるアミド化物もしく はこれらの塩、ビニルスルホン酸等の不飽和スルホン酸 を含む宣台体のラジカル重合性一価アルコールによる部 分エステル化物またはラジカル重合性アミンによるアミ **下化物もしくはこれらの塩 カルボキシル基導入エボキ** シアクリレート、カルボキシル基導入ウレタンアクリレ ート等が挙げられる。

【りり06】本発明において、(B)は光重合のために 使用する活性エネルギー線が紫外線である場合必要なも のである。このようなものとしては、ベンゾフェノン、 は特開昭83-205649、特闘平02-02335 40 メチルベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、ベン ゾイルエチルエーテル、2、2ージエトキシアセトフェ ノン、2、4-ジエチルチオキサントン等があり、光重 合促進剤としては、p-ジメチル安息香酸イソアミル、 4、4-ビス(ジエチルアミノ)ペンゾフェノン、ジメ チルエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定 されない。

【①①07】本発明において、(C)はソルダーレジス 上に必要な皮膜強度、耐熱性、耐久性、耐薬品性、耐躁 境性等の性能を発現させるために必要なものである。こ 上記薬液、水、水蒸気等が浸透し易く、これらがレジス 50 のようなものとしては、トリグリシジルイソシアヌレー

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/tjcontentdben.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/...

(3)

ト、ハイドロキノンジグリンジルエーテル、ビスフェノ ールジグリシジルエーテル。クレゾールノボラック型エ ボキシ樹脂及びフェノールノボラック型エボキシ樹脂か ら遺ばれる1種または2種以上が用いることが反応性、 物性、貯蔵安定性の面から最も好ましい。クレゾールノ ボラック型エポキシ樹脂としては商品名エピクロンN-695 (大日本インキ化学(株)製)が、フェノールノ ボラック型エボキシ樹脂としては商品名エピクロンN-775 (大日本インキ化学(株)製) 商品名エピコー コート154(同)、商品名DEN431 (ダウ・ケミ カル社製〉、商品名DEN438(同)、商品名EPN 1138(チバ社製)等が、ビスフェノールジグリシジ ルエーテルとしては商品名エピコート828(泊化シェ ルエポキシ (株) 製)、エピコート1()()1 (同)、エ ピコート1004(同)、エピコート1007(同)、 エピコート1009 (同)等が挙げられるが、とれらに 限定されない。

【0008】本発明において、(D)チオール墓を2個 ために必要なものである。例えば、1、3,5-トリヌ ルカプトピリジン、2,5-ジメルカプト-1、3,4 ラアジアゾール、トリアジンチオール化合物等が挙げ られるが、これらの中でもトリアジンタオール化合物は 金属とキレートを形成する作用があるため密着性を著し く向上させるものである。また、臭いが少ないという点 で取扱い易い。トリアジンチオール化合物は下記の模造 を有するものであり、置換基尺はどのようなものでもよ い。またこれらの金属塩、アミン塩等の塩も使用でき =-SH、三協化成 (株) 製)、同DB (R=-N (C , H₂)。)、同AF(R=-NHC。H₂)、およびこ れらのナトリウム塩等がある。これらの化合物は単独で 用いてもよいし、2種類以上を組合せて用いてもよい。 [0009] [(1)

【0010】トリアジンチオール化合物は、金属とキレ ートを形成する作用と、光重合性樹脂やエチレン不飽和 化合物の不飽和二重縮合と反応する作用とにより、金属 とフォトソルダーレジスト皮膜との密着性を飛躍的に向 上させるものと考えられる。

【0011】本発明において、必須成分(A)~(D) の他に、物性の向上、作業性の向上、貯蔵安定性の向上 50 ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、テトラ

等の目的で、必要に応じて下記(E)~(目)の各成分 を用いることができる。

- (E) 潜在性熱硬化剤、常温で固体の熱硬化剤、熱硬化 促進剤から選ばれる1種。または2種以上
- (F) エポキシ墓を有さないエチレン不飽和化合物
- (G)有機溶剤、水から遺ぼれる1種または2種以上
- (H) その他の添加剤

【0012】(E) 潜在性熱硬化剤 常温で固体の熱硬 化剤、熱硬化促進剤から遺ぼれる1種、または2種以上 ト152(油化シェルエポキシ(株)製)、商品名エピ 19 を用いる場合には、従来公知のもの、例えば、「新エポ キシ樹脂」(昭晃堂刊、昭和60年5月)第164頁~ 263頁および第356頁~405頁記載のもの。「架 橋削ハンドブック」(大成社刊、昭和56年10月)第 606頁~655頁記載のもののうち、貯蔵安定性の良 好なものが選択されるが、本発明はこれらに限定される ものではない。潜在性熱硬化剤としては、三フッ化ホウ 素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド(DIC Y)およびその誘導体、有機酸ヒドラジド、ジアミノマ レオニトリル (DAMN) とその誘導体、メラミンとそ 以上有する複素環状化合物は銅に対する密着性を高める 29 の誘導体、アミンイミド(Ai)、ポリアミンの塩等が あり、鴬温で固体の熱硬化剤としては、メタフェニレン ジアミン(MP.-DA)、ジアミノジフェニルメタン 《DDM》、ジアミノジフェニルスルホン《DDS》、 商品名ハードナー員下972(チバガイギー社製)等の 芳香族アミン類、魚水フタール酸、無水トリメリット 酸。エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテー ト)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテー **ト)、3、3、、4、4、 - ベンゾフェノンテトラカル** ボン酸無水物等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無 る。市販品としては、例えば、商品名ジスネットF(R 30 水コハク酸、テトラヒドロ無水フタール酸等の環状脂肪 族酸無水物等があり、また熱硬化促進剤としてはアセチ ルアセトナート2n、アセチルアセトナートCェ等のア セチルアセトンの金属塩、エナミン、オクチル酸鋁、第 4級ホスポニウム塩、トリフェニルポスフィン。1,8 ージアザビシクロ(5, 4、6) ウンデセンー?および その2-エチルヘキサン酸塩およびフェノール塩、イミ ダゾール、イミダゾリウム塩、トリエタノールアミンボ レート等が挙げられる。

> 【0013】本発明において、物性をより向上させるた 49 めに必要に応じてエポキシ基を有さないエチレン性不飽 和化合物(F)を作業性を低下させない範囲で用いても よい。このようなエチレン不飽和化合物としては、例え ば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アク リレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレー **ト.2-ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート、ス** チレン、α-アルキルスチレン、オリゴエステル(メ タ)モノアクリレート、(メタ)アクリル酸等の(メ タ) アクリレート類、エチレングリコールジ (メタ) ア クリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、

特闘平5-158240

メチロールメタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロ ールプロパンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリ トールトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリト ールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト ールヘキサ (メタ) アクリレート、2 -ヒドロキシー 1 ー(メタ)アクリロキシー3-(メタ)アクリレート、 ウレタン (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート類 等。あるいはこれらの混合物を用いることができる。

【①①14】本発明において、有機溶剤、水から還ばれ る1種または2種以上(G)を必要に応じて用いること 10 ができる。これらは本発明の各成分を溶解もしくは分散 させ、また粘度調整の目的で用いられる。(G)は各成 分の溶解性、分散性、沸点、大体への影響等を考慮して 適宜選択される。本発明において、その性能を阻害しな い範囲で必要に応じてその他の添加剤(目)を用いるこ とができる。その他の添加剤としては、塗布状態を確認 し易くするための梟顔料、流動性を調整するためのチク ソトロープ剤、粘度を調整しまた現像を容易にするため の体質顔料、暗反応を防止し貯蔵安定性を向上させるた られるが、これらに限定されない。染顔料としては、フ タロシアニングリーン、チタン白等が挙げられる。チク ントローブ剤としては、微紛シリカ等が挙げられる。体 質顔斜としては、シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、 炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アル ミニウム、沈陽性炭酸パリウム、チタン酸パリウム等が 挙げられる。重合禁止剤としてはハイドロキノン、フェ ノチアジン等が挙げられる。消泡剤としてはシリコン 系、炭化水素系化合物等が挙げられる。

【0015】上記(A)~(D)、必要に応じて(E) ~ (目) が復合され、また必要に応じて三本ロール、ボ ールミル、サンドミル等の混線手段。あるいはスーパー ミキサー、プラネタリーミキサー等の撹拌手段により混 額または混合される。このように混錬または混合して得 られたフォトソルダーレジスト組成物は、銅回路の形成 されたプリント配線版上におおむね5~100µmの塗 膜厚で塗工される。塗工の手段としては、現在スクリー ン印刷法による全面印刷が一般に多く用いられている。 が、これを含めて均一に塗工できる塗工手段であればど のような手段を用いてもよい。例えばスプレーコーター ー、ホットメルトコーター、バーコータ、アプリケー ターブレードコータ、ナイフコーターエアナイフコー タ、カーテンプローコータ、ロールコータ、グラビアコ ータ、オフセット印刷、ディップコート、刷毛塗り、そ の他通常の方法はすべて使用できる。

【りり16】塗工後、必要に応じて熱原炉あるいは遠赤 外線炉等でプリベーク工程すなわち仮乾燥を行う。プリ ベークの温度はおおむね50~100℃程度が好まし い。次に、露光工程に入る。露光工程では、半田メッキ

たネガマスクを用いて活性エネルギー線による露光が行 なわれる。また、ネガマスクを用いずに活性エネルギー 湖のビームで直接描画してもよい。 ネガマスクとしては 活性エネルギー線が紫外線。可視光線の場合にはネガフ ィルムが、電子線の場合には金属性マスクが、X線の場 台には鉛性マスクがそれぞれ使用されるが、御便なネガ フィルムを使用できるためプリント配線版製造では活性 エネルギー線としては紫外線が多く用いられる。窓光方 法にはネガマスクをプリント配浪板に密着して行う接触 露光法と、密着させずに平行光線を使用して露光する非 接触翠光法とがあるが、どちらを用いてもかまわない。 紫外線の照射量はおおむね10~1000mJ/cm⁴ である。露光工程の後、現像工程にはいる。現像工程は 炭酸ナトリウム番薄水溶液等の羽アルカリ液を現像液と し、スプレー、浸漬等の手段で行なわれ、未露光部分が 溶解、影響、剥離等の作用で除去される。

【0017】次に、ポストペーク工程に入る。ポストペ ークは熱風炉あるいは遠赤外線炉等で、エボキシ成分が、 十分反応する温度、時間で行なえばよい。以上の工程で めの重合禁止剤。その他消泡剤、熱重合開始剤等が挙げ、20 フォトソルダーレジストが縮される。本発明によるフォ トソルダーレジスト組成物は従来のものに比べて銅に対 する密音性が飛躍的に向上しているため、耐薬品性、耐 溶剤性、耐水性、耐湿性、耐アルカリ性等が善しく向上 しているものである。したがって、銅、半田、金等の金 層の電解メッキや化学メッキ、溶融半田メッキ工程等で **密着性の低下によるトラブルが発生する事は無い。ま** た。耐湿環境試験、煮沸試験、プレッシャークッカーテ ストー

管額テスト等の耐久性試験でも全く問題は起ころ ない。さらに、ケンコ#183のような腐食性の強い水 30 溶性フラックスを用いての溶融半田メッキを行なうこと ができる。

[0018]

【実施例】次に、箕施例をもって本発明を更に詳細に説 明するが、これらは本発明の権利範囲を何ら制限するも のではない。なお、実施例中の「部」は重量部を

「%」は重置%を表わすものとする。

【実施例!】スタレン/無水マレイン酸共重台体である 商品名アドマスト1000(出光石油化学(株)製、魚 水マレイン酸含有率50モル%) 130.9g.ブチル 40 セロソルブ162.5g、トリエチルアミン1.5g、 ハイドロキノン(). 28gをフラスコに仕込み、9()℃ に昇温し、この系に無水マレイン酸残茎に対して①. 5 5当量の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(46. 48)を30分かけて満下し、その後6時間反応させ た。反応中空気を吹き込み続けた。さらに、無水マレイ ン酸羰基に対して〇.45当置のエタノール(13.5 ょ)を添加し、4時間反応させた。固形分5.4%、酸価 160mgKOH/gの光重合性樹脂(al)を得た。 【りり19】次に、下記に示す処方のフォトソルダーレ される部分だけが活性エネルギー線を通さないようにし 50 ジスト組成物を調製した。(A)、(B)、(D)、

(5)

特関平5-158240

(E)、(H1)、(H2)、(H3)を予備混合して *にあらかじめ溶解しておき、(F)、(H4)とともに から三本ロールミルで十分に復譲した。(C)は(G)* 前記規譲物と小型プラネタリーミキサーで復合した。

(A)光重台性樹脂

(al)

500部

(B)光宣台開始剤

2,4-ジエチルチオキサントン

52部

(C)エポキシ化合物

商品名エピクロンN-695

120部

(クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)

(トリアジンチオール、三鶴化成(株)製)

(D)チオール類

商品名ジスネットF

2部

(E) 潜在性熱硬化剤

ジシアンジアミド

5部

〈F〉エチレン不飽和化合物 商品名NKエステルA-TMPT 155部 (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中行化学(株)製)

(G)溶剤

セロソルブアセテート

100部

(H1) 色材

商品名シアニングリーンTK

5部

《フタロシアニングリーン、東洋インキ製造 (株)製)

〈H2〉チクソトロープ剤 商品名ニップシールN-300A

4 ()部

〈微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)

(H3)体質機科

タルケ

120部

(H4)消泡剤

ポリエチレン系化合物

16部

【0020】得られたフォトソルダーレジスト組成物を ※試験体に高活性の水溶性フラックスである商品名ケンコ テスト用プリント配線板および銅張り積層板に能した。 26 #183 (アルファヌタルズ (株)製)を全面に塗布 テスト用プリント配線板は最小回路幅が0.1mm(P し、1 分間縦置きで放置して余分のフラックスを除去 ン間4本)のものである。塗工は150メッシュポリエ ステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で全 面に塗工した。プリベークは熱風炉で80℃、30分行 なった。露光はマスクとして銀塩フィルムを密着し、7 kW高圧水銀灯で露光強度10.5mW/cmi (波長 365 n mにおける)、露光登300 m J / c m' で行 なった。現像は1%炭酸ナトリウム水溶液で液温30 ℃、スプレー圧3kg/cm゚にて60秒間行なった。 後、シャワー水流を30秒間行なった。ポストペークは 30 ス(株)製)に85℃で15分間浸漉した。取り出し 熱原炉で140℃、40分行なった。以上の工程でフォー トソルダーレジストを施したテスト用プリント配線板お よび銅張り荷層板を試験体とし、下記の3種類の試験を 行なった。

【0021】1. 煮滌試験

試験対体を沸騰水に1時間浸漬した。処理後、セロテー ブ剥削を行なった。テスト用ブリント配根板の場合セロ テープ剥離は最小回路幅の箇所で行なった。

2. 溶融半田メッキ試験

し、260℃の溶融半田槽に10秒間浸漬した。1分間 放冷後水洗し、水滴をきれいに拭き取った。処理後、セ - ロテープ剥離を行なった。テスト用プリント配線板の場 一台セロテープ剥離は最小回路幅の箇所で行なった。

3. 無電解金メッキ試験

試験体を脱脂、ソフトエッチ、酸浸漬、アクチベーショ ンの順で前処理を行なった後、魚電解ニッケルメッキ液 である商品名メルプレートNI-865M(メルテック 後、さらに酸浸漬し、無電解金メッキ液である商品名才 ウロレクトロレスUP(同)に85℃で10分間浸漬し た。処理後、セロテープ訓解を行なった。テスト用プリ ント配線板の場合セロテーブ剥離は最小回路幅の箇所で 行なった。

【①①22】〔実施例2〕フォトソルダーレジスト組成 物の処方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行な 270

(A)光重台性樹脂

{al}

×

500部

(B)光宣台開始剤

(C) エポキシ化合物

2, 4-ジェチルチオキサントン 商品名エピクロンN-695

52部 120部

(クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)

(D)チオール類

商品名ジスネットDB

2部

(トリアジンチオール、三鶴化成(株)製) (E) 潜在性熱硬化剤

ジシアンジアミド

5部

(F) エチレン不飽和化合物 商品名NKエステルA-TMPT 155部 (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)

(G)溶剤

セロソルブアセテート

100部

(H1) 色材

商品名シアニングリーンTK

5部

```
(6)
                                            特闘平5-158240
                                            10
            (フタロシアニングリーン、原洋インキ製造(株)製)
          〈H2〉チクソトローフ剤 商品名ニップシールN-300A
                                           40部
             〈微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
          付 ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( )
                         タルケ
                                           120部
          〈H4〉消泡剤
                         ポリエグレン系化合物
                                             16部
【0023】〔実施例3〕フォトソルダーレジスト組成 *った。
物の処方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行な米
          (A)光宣台性樹脂
                        {al}
                                           600部
                     2,4-ジエチルチオキザントン
          (B) 光盒台開始剤
                                          52部
          (C) エポキシ化合物
                         商品名エピクロンN-695
                                           120部
             (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)
          {D)チオール類
                         2, 5-ジメルカプトー1、3,
                                             2部
                         4 - チアジアゾール
          (日) 潜在性熱硬化剤
                         ジシアンジアミド
                                             5部
          (F)エチレン不飽和化合物 商品名NKエステルA-TMPT
                                           155部
             (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)
          (G) 溶剤
                         セロソルブアセチート
                                           100部
          (H1) 色材
                         商品名シアニングリーンTK
                                             5部
             (フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)
          (H2) チクソトロープ剤 商品名ニップシールN-300A
                                          4 () 部
             (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
          付談資本(EH)
                         タルケ
                                           120部
          〈H4〉消泡剤
                         ポリエチレン系化合物
                                           16部
【りり24】〔比較例〕フォトソルダーレジスト組成物 ※た。
の処方を次のものに変えた他は実施例1と同様に行なっ※
          (A)光宣台性樹脂
                        (al)
                                           500部
          (B)光宣台開始剤
                         2, 4-ジェチルチオキサントン
                                            52部
          (C)エポキシ化合物
                         商品名エピクロンN-695
             (クレゾールノボラック型エポキシ、大日本インキ化学(株)製)
          (D)チオール類
                         5-アミノー1、3、4-チアジ
                                             2部
                         アゾールー2ーチオール
          (E) 潜在性熱硬化剤 ジシアンジアミド
                                             5部
          (F) エチレン不飽和化合物 商品名NKエステルA-TMPT
                                           155部
             (トリメチロールプロパントリアクリレート、新中村化学(株)製)
          (G)溶剤
                         セロソルブアセテート
                                           100部
          (H1) 色材
                         商品名シアニングリーンTK
                                             5部
             (フタロシアニングリーン、東洋インキ製造(株)製)
          4()部
             (微粉シリカ、日本シリカ工業(株)製)
          (H3) 体質頗斜
                         タルケ
                                           120部
          (H4) 消泡剤
                         ポリエチレン系化合物
                                            16部
                              4 --- ごくわずかな剝離が見られる(10%以下)
た。
【0025】実施例、比較例で得た試験結果を表しに示
                              3 --- おおむね10%以上が剥離した
                              2 --- 著しい剥離が見られる
古。
試験体: T --- テスト用プリント配線板
                              1 --- セロテープ剥離を行なう前から剥離していた
Cu —— 銅張り荷層板
                              [0026]
評価基準:
                              【表1】
5 --- 全く測解が見られない
```

(7)

<u>11</u>

特開平5-158240

12

表 1 試験結果

	試験体	試験項目				
	DY SEE ALT	煮沸試験	溶融ハンダメッキ 試 験	無電解金メッキ 試 験		
実施例 i	Т	5	5	5		
	Cu	5	5	5		
chtk Mi o	T	5	5	5		
実施例2	Cu	5	5	5		
実施例3	T	4	4	3		
- FERRING S	Çu	5	4	4		
比較例	Т	4	3	2		
	Cu	4	2	1		

[0027]

【発明の効果】 本発明により、回路との密着性が従来品よりもはるかに良いアルカリ現像型フォトソルダー

*の各工程でフォトソルダーレジストの剥離、うき等の異 焦が見られる事は全く無くなり、プリント配線板の信頼 性が大幅に向上した。

レジスト組成物が得られ、その結果プリント配線板製造*40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

識別記号 广内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 5 K 3/65

H 6921-4E

3/28

D 6736-4E

特開平5-158240

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第6部門第2区分 【発行日】平成9年(1997)3月28日

【公開番号】特開平5-158240

【公開日】平成5年(1993)6月25日

【年通号数】公開特許公報5一1583

【出願香号】特願平3-348997

【国際特許分類第6版】

G03F 7/038 505 7/027 7/031 7/032 501 7/085 H05K 3/06 3/28

G03F 7/038 505 7055-2H 7/027 7955-2H 7/031 7055-2H 7/032 501 7055-2H 7/085 7955-2H HO5K 3/06 H 5921-4E 3/28 D 7128-4E

【手続緒正書】

【提出日】平成8年6月3日

【手続箱正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)不飽和カルボン酸および(または)不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共宣合体のラジカル重合性一面アルコールによる部分エステル化物またはラジカル宣合性アミンによるアミド化物、及びノボラックエボキシアクリレートの酸無水変成物を除くカルボキシル基準入エポキシアクリレートから選ばれる1種または2種以上の光宣合性樹脂、

- (B) 光重台開始剤および (または) 光重台促進剤、
- (C) エポキシ基を少なくとも1個有する化合物。
- (D) チオール墓を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項2】(D)がチオール基を2個以上有するトリアジンチオール化合物および(または)その塩である請求項1記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項3】(C)がトリグリシジルイソシアヌレート、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノ

ールジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型エボキシ樹脂及びフェノールノボラック型エボキシ樹脂から選ばれる1種または2種以上のエボキシ化合物である請求項1または2記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【手続稿正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】〇〇〇4

【補正方法】変更

【補正内容】

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、 銅に対する密者性が高く、耐久性に優れたフォトソルダーレジスト組成物を得ようと鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、 (A) 不飽和カルボン酸および (または) 不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは他のエチレン不飽和化合物との共宣合体のラジカル重合性一価アルコールによる部分エステル化物またはラジカル宣合性アミンによるアミド化物、及びノボラックエボキシアクリレートの酸無水変成物を除くカルボキシル基導入エボキシアクリレートから適ばれる1種または2種以上の光重合性制脂

(B) 光重台開始剤および(または)光重合促進剤、

一浦 1-

特関平5-158240

(C) エポキシ墓を少なくとも1個有する化合物。

(D) チオール量を2個以上有する複素環状化合物、を必須成分とするフォトソルダーレジスト組成物である。 【手続稿正3】

【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】()())5 【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明において、(A)は皮膜形成。アルカリ現像、光硬化のために必要な光重合性樹脂であり、 紫外線、電子線、X級等の活性エネルギー線を照射する ことで不飽和二重結合が付加反応することによって不溶 の三次元架橋物となる。